

# Estereoquímica da oxima da $\alpha$ -lapachona, em solução e cristal

**Andrea Rosane da Silva (PG)<sup>1\*</sup>, Aurélio Baird B. Ferreira (PQ)<sup>1</sup>, Marcelo H. Herbst (PQ)<sup>1</sup>, Bauer de Oliveira Bernardes (PG)<sup>1</sup>, Lorenzo do Canto Visentin (PQ)<sup>2</sup>. \* (andrea.rosane@oi.com.br)**

<sup>1</sup>PPGQ-DEQUIM-ICE-UFRJ-BR 465, Km 7-Seropédica-Rio de Janeiro-CEP 23890-000.

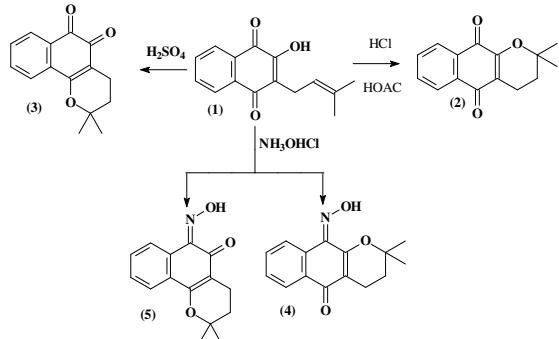
<sup>2</sup> IQ-UFRJ, Avenida Athos da Silveira Ramos, 149 Bloco A-Cidade Universitária-Rio de Janeiro-CEP 21941-909.

Palavras Chave: Naftoquinonas,  $\alpha$ -lapachona, oxima.

## Introdução

Nas plantas da família bignoniáceas encontra-se uma grande diversidade de classes de constituintes químicos, sendo as naftoquinonas a classe das substâncias mais encontradas.<sup>1</sup>

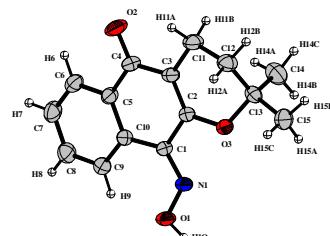
Em bignoniáceas o lapachol (1) (fig. 1) é a naftoquinona mais abundante.<sup>2,3</sup> O lapachol (1) pode ser facilmente convertido nos seus isômeros  $\alpha$ - (2) e  $\beta$ -lapachona (3) em meio ácido. Recentemente Lemos e col. descreveram a obtenção de duas oximas (4 e 5) de estereoquímica Z, através da reação do lapachol (1) com cloridrato de hidroxilamina.<sup>4</sup> No presente trabalho, reação análoga a partir de (2), forneceu somente (4).



**Figura 1:** lapachol (1),  $\alpha$ -lapachona (2),  $\beta$ -lapachona (3), oximas da  $\alpha$ -lapachona (4) e da  $\beta$ -lapachona (5).

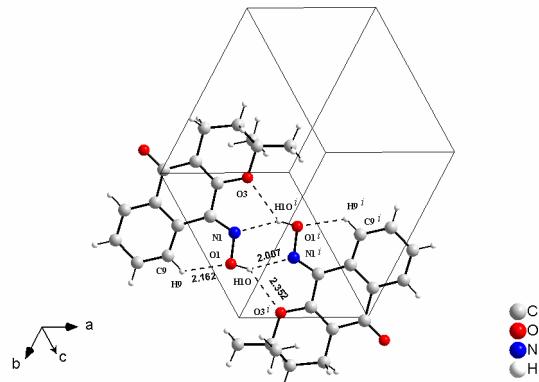
## Resultados e Discussão

A reação foi feita adicionando-se 10 mL de solução 5% de NaOH em metanol, 242,0 mg (1,000 mmol) de  $\alpha$ -lapachona, e 75 mg (1,086 mmol) de cloreto de hidroxilamina (NH<sub>2</sub>OH.HCl), e mantendo sob agitação por 2 horas. Após neutralização com ácido acético e filtração a vácuo, adicionou-se sulfato de sódio anidro, filtrou-se de novo, e o solvente foi retirado em evaporador rotatório. Recristalização de etanol forneceu 96,2 mg (37%) de um sólido amarelo caracterizado por IV, EM e RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, onde foi possível observar que, em solução (clorofórmio deuterado) a oxima tinha a mesma estereoquímica Z observada por Lemos e col., com um sinal bem característico em 12,25 ppm, correspondente a ligação de hidrogênio intramolecular. Contudo, monocrystalis da oxima foram analisados por difração de raios-X, e foi constatado que em fase sólida o composto apresenta estereoquímica E, como mostrado na figura 2.



**Figura 2:** Oxima da  $\alpha$ -lapachona com estereoquímica E.

As interações intermoleculares indicadas abaixo, em fase sólida, proporcionam a formação de dímeros. Estas interações de hidrogênio clássicas formam anéis de 5 e 6 membros bem planos (Figura 3). O ângulo entre os planos formados pelos átomos N1/O1/H1O<sup>i</sup>/N1<sup>i</sup>/O1<sup>i</sup>/H1O<sup>i</sup> e N1/C1/C2/O3/H1O<sup>i</sup> é 1.2(1)<sup>o</sup>. Este ângulo confirma que as duas moléculas que formam o dímero estão praticamente no mesmo plano.



**Figura 3:** Dímero da oxima, código de simetria (*i*) = 1-x, 2-y, 1-z.

## Conclusões

Em fase líquida a oxima apresenta estereoquímica Z, e em fase sólida a mesma tem estereoquímica E. Estudos de modelagem molecular estão em curso.

## Agradecimentos

LDRX-UFF e CAPES

<sup>1</sup> De Oliveira, A. B.; Raslan, D. S.; Miraglia, M. C. M.; Mesquita, A. A. L.; Zani, C. L.; Ferreira, D. T.; Maia, J. G. S. *Química Nova*, **1990**, 13(4), 302.

<sup>2</sup> Hussain, H.; Krohn, K.; Ahmad, V.G.; Miana, G.A.; Greend, I. R. *Arkivoc*, **2 007**, (ii), 145.

<sup>3</sup> Fonseca, S. G. C.; Braga, R. M. C.; De Santana. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, **2003**, 84(1), 9.

<sup>4</sup> Lemos, T. L. G.; Monte, F.J. Q.; Santos, A.K. L.; Fonseca, A. M.; Santos, H. S.; Oliveira, M. F.; Costa, S. M. O.; Pessoa, O. D. L.; Braz-Filho, R. *Natural Product Research*, **2007**, 21(6), 529.